

金クラスター表面への水分子吸着に関する理論的研究

(阪大理) ○奥村 光隆*・北河 康隆*・山口 兆*

【緒言】 従来、金は装飾品や貨幣に用いられるなど化学的に安定な物質で化学反応には関与しないと思われてきた。しかしながら、この金を超微粒子として酸化物担体上に高分散に担持することにより調製された金触媒は、低温において非常に高い触媒活性を有することが明らかになった。その代表的な触媒反応が CO 酸化反応である。しかしながらこの触媒反応機構は明確には解明されておらず、様々な検討がなされている。一般の触媒反応において反応ガスへの水分の添加は触媒劣化を引き起こすものとの認識がある。それに対して、金触媒の CO 酸化反応への水分の添加は触媒活性を逆に向上させるということが明らかになっている。例えば金酸化アルミナ触媒の場合には、水分の増加とともにその活性が著しく増大し、金酸化チタン触媒の場合には、数十 ppb の水分条件から水分量を増加させていくと CO 酸化活性が向上し、数百 ppm で極大を示し、さらに添加を進めると 6000ppm の水分量まで増加するに従って触媒活性が低下するという活性を示すことが明らかになっている。そこでこれらの触媒反応機構を詳細に検討するために、モデル金クラスター上での水分子との相互作用を密度汎関数法により検討し、さらに酸素分子と水分子の金クラスター上への吸着特性についての検討を行った。今回は特に金クラスターへ正孔または電子をドーピングした場合と中性状態の場合の比較を行った。

【計算方法】 全ての理論計算は、Gaussian98 を用いて、HF 法と密度汎関数法のハイブリッド法である UB3LYP 法を用いて計算を実行した。また基底関数には金原子に対して、LANL2DZ、水素分子に関しては LANL2DZ に分極関数と分散関数を追加して計算を行った。

金クラスターのモデル構造として担持状態に近いモデルとして、cubooctahedron の十三量体構造の金クラスターをもとに半球状担持モデルとなる Au₁₀ クラスターを設定し、水分子および酸素分子との相互作用を詳細に検討した。この際、Au₁₀ クラスターの構造は固定し、他の吸着分子のみの構造を最適化して吸着エネルギーなどを求めた。

【結果および考察】 図 1 (a) に示した酸化物表面上に固定化された金クラスターのモデルとして金 10 クラスターを用いて、このクラスターに水分子を吸着させた場合の検討を行った。まず中性状態の金クラスターに水分子を吸着させると、図 1 (b) に示したような安定構造が得られた。この際の、吸着エネルギーは、5.28kcal/mol となった。このモデルでは、金クラスターの表面金原子と水分子の酸素原子のサイトがもっとも接していることが計算結果から明らかになった。次に、金クラスターに電子を導入した場合の計算結果を図 1(c) に示した。アニオン的な金クラスターに対しては、水分子は 6.56kcal/mol の吸着エネルギー金クラスターと相互作用することがわかった。このことから、中性状態とアニオン状態のクラスターでは水分子の吸着エネルギーにそれほど大きな変化を起こさないことが明らかになった。ただ得られた吸着構造は中性状態のモデルとは大きく異なり、金クラスター表面と水分子の水素原子が強く

相互作用をしていることを示している。ちなみに Au₁₀ クラスタに正孔が導入された場合には、水分子の吸着構造は図 1 (b)の構造をとり、結合エネルギーは 12.46kcal/mol と他の状態の倍以上の結合エネルギーが得られることが明らかになった。ただし、この場合には、電荷移動が水分子から金クラスターへ起こっており、他の 2 状態とは異なる傾向を示している。これらの計算結果から、酸化物担体状に担持されている金クラスターは、異種接合界面によって創製される電子状態の変化により水分子の結合状態が大きく変化することを示している。

次に、酸素分子の吸着を検討してみた。中性状態の Au₁₀ クラスタには、酸素分子は 0.33kcal/mol と非常に弱い相互作用しか示さない。Au₁₀ クラスタに電子を導入した場合には 1.95kcal/mol と中性状態よりは強く吸着を起こす。それに対して、正孔を導入した場合には酸素分子は金クラスターに有意な相互作用を見せなかった。このように酸素分子の Au₁₀ クラスタとの相互作用は Au₁₀ クラスタの電子状態に非常に鋭敏に影響されることを明らかにした。また、Au₁₀ クラスタへの酸素分子と水分子の共吸着を検討したところ、アニオニックな状態の金 10 クラスタでのみ、酸素分子と水分子の間に水素結合が生じ、単独の酸素分子の金クラスター表面への吸着の場合よりも大きな電荷移動が起こり、水分添加効果を示唆する計算結果が得られた。

【謝辞】

本研究は平成科学研究費補助金によって助成を受けている。

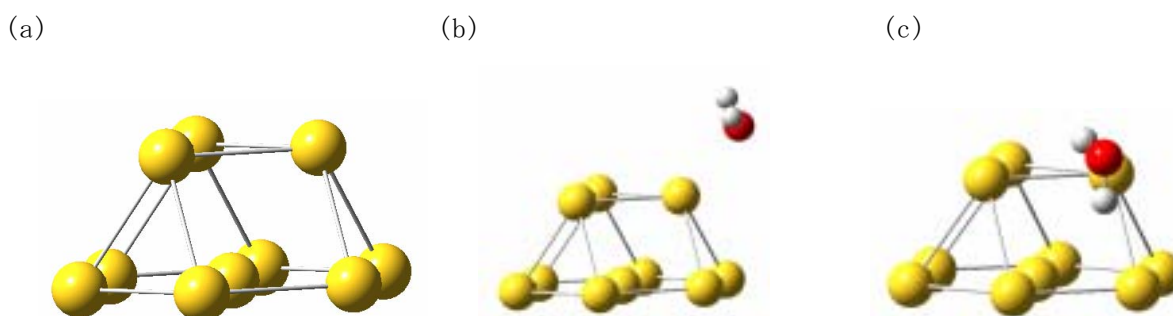


図 1 (a)金 10 クラスタと (b)中性状態 Au₁₀ クラスタへ吸着した水分子の構造、(c)アニオニックな Au₁₀ クラスタに吸着した水分子の構造

【参考文献】

- (1) DFT studies of interaction between O₂ and Au clusters. A new explanation of Au catalyzed oxygenation, M. Okumura, Y. Kitagawa, M. Haruta, and K. Yamaguchi. Chem. Phys. Lett. 346(2001)163-168
- (2) Vital Role of Moisture in the Catalysis of Supported Gold Nanoparticles, Masakazu Daté, Mitsutaka Okumura, Susumu Tsubota, and Masatake Haruta, Angewandte Chemie 43,2129-2132(2004).
- (3) The interaction of neutral and charged Au clusters with O₂, CO and H₂, Mitsutaka Okumura, Yasutaka Kitagawa, Masatake Haruta and Kizashi Yamaguchi, Applied Catalysis A, 291, 37-44 (2005).